

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-49471

(43) 公開日 平成6年(1994)2月22日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 1 0 M 105/20 | | 9159-4H | | |
| C 0 9 K 5/04 | | | | |
| // C 1 0 N 30:00 | A | 8217-4H | | |
| | C | 8217-4H | | |
| 30:08 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁) 最終頁に続く

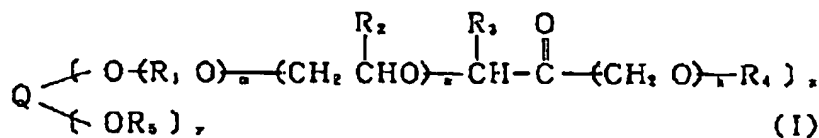
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-224982 | (71) 出願人 | 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)7月30日 | (72) 発明者 | 沢田 広樹 和歌山県和歌山市園部1042-10 |
| | | (72) 発明者 | 黒崎 富裕 大阪府泉南郡岬町淡輪1465 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 細田 芳徳 |

(54) 【発明の名称】 冷凍機作動流体用組成物

(57) 【要約】 (修正有)

*する冷凍機油、及びハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物。

【構成】 一般式 (I) のケトンエーテル化合物を基油と *



(Qは1~8価のアルコール残基、R₁は炭素数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基、R₂はメチル基又はエチル基である。R₃、R₅は水素又は炭素数20以下の直鎖もしくは分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。m、nは0~30の数、xは1~8の数、yは0~7の数であってかつx+y=1~8を満たす数、kは0又は1の数である。R₄は炭素数20以下の直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。)

【効果】 本冷凍機作動流体用組成物は相溶性、熱安定性に優れ、加水分解性の心配が無く、吸湿性が低い。

1

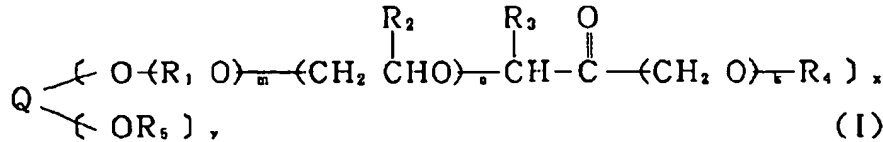
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で示されるケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油、及びハイドロフルオロカ*

*ーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物。

【化1】



(式中、Qは1～8価のアルコール残基であり、R₁は炭素数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基であり、R₂はメチル基又はエチル基である。R₃、R₅は水素又は炭素数20以下の直鎖もしくは分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。m、nは0～30の数であり、xは1～8の数、yは0～7の数であって、かつx+y=1～8を満たす数、kは0又は1の数である。R₄は炭素数20以下の直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。)

【請求項2】 ハイドロフルオロカーボンが、ジフルオロメタン(HFC32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)およびペンタフルオロエタン(HFC125)からなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載の冷凍機作動流体用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、冷凍機作動流体用組成物に関し、更に詳しくは、電気冷蔵庫、エアコン用等の圧縮式冷凍機の作動流体用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近、オゾン層保護のため冷蔵庫やカーエアコンに使用されているジクロロジフルオロメタン(CFC12)が使用が禁止されることが決まり、続いてルームエアコン等に使用されているクロロジフルオロメタン(HCFC22)の使用も規制されようとしている。そのため、このCFC12やHCFC22の代替品として、オゾン層を破壊することのないハイドロフルオロカーボン、例えば、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)やジフルオロメタン(HFC32)等が候補に挙げられている。

【0003】しかし、ハイドロフルオロカーボンはCFC12に比べて極性が高いため、冷凍機油として従来より一般に使用されているナフテン系鉱油やポリα-オレフィン、アルキルベンゼン等の潤滑油を用いると、これらの潤滑油とハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪く、低温において二層分離を起こす。二層分離を起こすと、オイル戻りが悪くなり、熱交換器としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜が付着して伝熱を妨げ、また潤滑不良や起動時の発泡の発生等の重要欠陥の原因とな

る。そのため、従来の冷凍機油はこれらの新しい冷媒雰囲気下での冷凍機油として使用することができない。

【0004】また、潤滑性についてもCFC12においては、それが一部分解して塩化水素を発生させ、この塩化水素が摩擦面と反応して、塩化物皮膜を形成し潤滑性を良好にするという効果があった。しかしながら、塩素原子を含んでいないハイドロフルオロカーボンにはこのような効果が期待できないため、ハイドロフルオロカーボンと共に使用する冷凍機油には従来のものより一層優れた潤滑性が求められる。

【0005】また、更にハイドロフルオロカーボンと共に用いられる冷凍機油としては、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性の良いことが必要である。また、この他電気冷蔵庫やルームエアコンの圧縮式冷凍機には、絶縁材やエナメル線などのモータに用いられている有機材料が存在するため、ハイドロフルオロカーボンと冷凍機油からなる作動流体としては、これらの有機材料に悪影響を及ぼさないことが必要であるし、電気絶縁性も良好であることが必要である。

【0006】ハイドロフルオロカーボン、例えば、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)と共に用いることができる冷凍機油として、英国特許第2,216,541号明細書、ヨーロッパ特許第406,479号明細書にエステル油が開示され、米国特許第4,851,144号明細書(特開平2-276894号公報)や特開平2-158693号公報に、ポリエーテル油とエステル油の混合油が開示されている。

【0007】また、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)と共に用いることができる冷凍機油として、ヨーロッパ特許第452,816号明細書、ヨーロッパ特許第421,298号明細書、特開平3-217495号公報等にカーボネート油が開示されている。これらの化合物は、ナフテン系鉱油に比べ極性が高いため、HFC134aとの低温での相溶性は確かに良好である。又、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性にも優れている。しかしながら、従来の作動流体であるCFC12-鉱油系に比べると、フロン、油とも極性が高くなり、水を含みやすい。そのため、これらの化合物では、HFC134aの共存下での熱安定性を悪くしたり、有機材料であるPETフィルム等を加水分解させたりする。

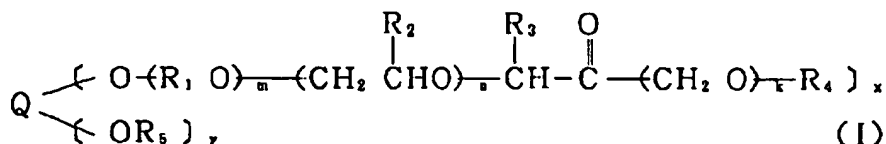
【0008】特に、エステル油では加水分解を起こし、カルボン酸を生成し、生成したカルボン酸が金属を腐食

し、摩耗を引き起こす問題がある。又、カーボネート油では加水分解により非凝縮性の二酸化炭素が生じる問題がある。又、例えば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC 134a) と共に用いることができる冷凍機油として、ポリオキシアルキレングリコールが米国特許第4, 755, 316号明細書や特開平1-256594号公報等に、又ポリオキシアルキレングリコールのヘミエーテルが特開平1-259093号公報や特開平1-259095号公報、特開平2-43290号公報、特開平2-272097号公報等に各々開示されている。

【0009】これらのポリオキシアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールのヘミエーテル化合物は、ナフテン系鉱油に比べ極性が高いので、HFC 134aとの低温での相溶性は確かに良好である。しかしながら、米国特許第4, 755, 316号明細書に述べられているように、これらの化合物では逆に温度が上昇すると二層分離を起こすという問題がある。

【0010】また、ポリオキシアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールのヘミエーテル化合物にはこの外にもいくつかの問題がある。一つは、電気絶縁性が劣るということである。これは非常に大きな問題であり、電気冷蔵庫やルームエアコン用冷凍機には用いることができない。もう一つの問題は吸湿性の大きいことである。これらの化合物中の水分のために、HFC 134aの共存下での熱安定性を悪くしたり、有機材料であるPETフィルム等を加水分解させたりする。

【0011】このため、ポリオキシアルキレングリコール及びポリオキシアルキレングリコールのヘミエーテル化合物の遊離水酸基をアルキル基又はアシル基で全てキャップしたものが提案されている。例えば特開平1-259094号公報や特開平2-182780号公報、特開平3-28296号公報等には遊離水酸基をアルキルキャップしたポリオキシアルキレングリコール誘導体が、また特開平2-276881号公報や特開平3-221594号公報、特開平3-231992号公報等に*



【0017】(式中、Qは1~8価のアルコール残基であり、R₁は炭素数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基であり、R₂はメチル基又はエチル基である。R₃、R₅は水素又は炭素数20以下の直鎖もしくは分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。m, nは0~30の数であり、xは1~8の数、yは0~7の数であって、かつx+y=1~8を満たす数、kは0又は1の数である。R₄は炭素数20以下の直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基である。)

*は遊離水酸基をアシル基でキャップしたポリオキシアルキレングリコール誘導体が開示されている。

【0012】しかしながら、アルキルキャップしたポリオキシアルキレングリコール誘導体は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性、電気絶縁性、吸湿性などの性能面でまだ十分でなく、製造面においてもエーテル化に際し、原料であるアルキルハライドあるいは硫酸アルキルエステルが水酸基と当量必要であることより、取扱い、設備、廃棄物、経済性の点で問題がある。又、アシルキャップしたポリオキシアルキレングリコール誘導体は、アルキルキャップしたものと同様に相溶性、電気絶縁性、吸湿性の点で改善は見られるが、本質的にエステルであるため、加水分解の問題がある。

【0013】このように、今まで開発されたハイドロフルオロカーボン-冷凍機油系は吸湿性、電気絶縁性、あるいは耐加水分解性において何らかの問題があり、また従来のCFC 12-鉱物油系に比べ水を含みやすく、熱安定性の低下や有機材料の劣化、金属の腐食や摩耗等を引き起こし、冷凍機作動流体として満足できるものではない。従って、本発明の目的は、上記の課題を解決すべく、相溶性、熱安定性に優れ、加水分解性の心配が無く、吸湿性の低い冷凍機作動流体用組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、一般式(I)で示されるケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油を用いることにより、上記目的が達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明の要旨は、

(1) 一般式(I)で示されるケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油、及びハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物、並びに

【0016】

【化2】

(2) ハイドロフルオロカーボンが、ジフルオロメタン(HFC 32)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC 152a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC 143a)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC 134a)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC 134)、およびペンタフルオロエタン(HFC 125)からなる群から選ばれる1種以上である前記(1)記載の冷凍機作動流体用組成物に関する。

【0018】一般式(I)において、Qを残基とする一価のアルコールとしては、例えばメチルアルコール、エ

5

チルアルコール、直鎖又は分岐のプロピルアルコール、直鎖又は分岐のブチルアルコール、直鎖又は分岐のペンチルアルコール、直鎖又は分岐のヘキシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプチルアルコール、直鎖又は分岐のオクチルアルコール、直鎖又は分岐のノニルアルコール、直鎖又は分岐のデシルアルコール、直鎖又は分岐のウンデシルアルコール、直鎖又は分岐のドデシルアルコール、直鎖又は分岐のトリデシルアルコール、直鎖又は分岐のテトラデシルアルコール、直鎖又は分岐のペンタデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプタデシルアルコール、直鎖又は分岐のオクタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシルアルコール等の脂肪族アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香族脂肪族アルコール、及びこれらの部分エーテル化合物を挙げることができる。

【0019】同様に二価のアルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール；カテコール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ピフェニルジオールなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化合物を挙げることができる。

【0020】同様に三価のアルコールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、1, 3, 5-ペンタントリオールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール；ピロガロール、メチルピロガロール、5-sec-ブチルピロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化合物等を挙げることができる。同様に四価から八価のアルコールとしては、例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリペンタエリスリトールなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化合物等を挙げることができる。

【0021】一般式(I)において R_1 で示される炭素数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基を挙げることができる。

【0022】一般式(I)において $R_3 \sim R_6$ で示される炭素数20以下の直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル

6

基、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、イソステアリル基、2-ヘプチルウンデシル基等の分岐鎖アルキル基、フェニル基、メチルフェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアリールアルキル基などが挙げられる。

【0023】一般式(I)において、 m, n は0~30の数を示す。 m, n が30を越えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、 x は1~8の数、 y は0~7の数であって、かつ $x + y = 1 \sim 8$ を満たす数である。これらの数は平均値を示し、整数には限られない。 k は0又は1の数である。

【0024】一般式(I)において、 $m \times x$ 個の R_1 は各々同一でも異なってもよく、 $n \times x$ 個の R_2 は各々同一でも異なってもよい。 x が2以上の場合、 x 個の m, n, k, R_3, R_4 は各々同一でも異なってもよく、また y が2以上の場合、 y 個の R_5 は各々同一でも異なってもよい。

【0025】以上のケトンエーテル化合物を得る方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、2級のアシルオキシアルコールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法(特開平4-126716号公報)、あるいは水酸化ジルコニウムとケトンを用いて酸化する方法(特開平3-167149号公報)を用いることができる。

【0026】これらのケトンエーテル化合物は、その100℃での粘度が0.5~100cstが好ましく、更に好ましくは0.5~30cstである。100℃での粘度が100cstを越えると、この化合物とハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなる。また、40℃での粘度は、1~10,000cstが好ましく、更に好ましくは1~1,000cstである。また、100℃での粘度が0.5~100cstのものの中でも、ハイドロフルオロカーボンとの低温での二層分離温度が低いことが望ましく、0℃以下、更に好ましくは-10℃以下のものである。これらのケトンエーテル化合物は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、鉱物油やポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン、エステル、ポリエーテル、パーフルオロポリエーテル、リン酸エステル等の合成油を混合しても良い。

【0027】また、本発明におけるケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油は、必要に応じて、組成物中の水や酸をトラップするためにエポキシ基を有する化合物やオルトエステル、アセタール等の添加剤を添加したり、潤滑性を向上させるためにトリアリールフォスフェート及び/又はトリアリールフォスファイト及び/又はトリアルキルフォスフェート及び/又はトリアルキルフォスファイトやアルキル及び/又はアリールジチオリン酸亜鉛やモリブデンジチオフォスフェートやモリブデンジチオカーバメイト等の摩耗防止剤や酒石酸エステル、グリセリルエーテル、グリセリルエステル等の隣接位に

水酸基を2個持つ化合物を添加したり、熱安定性を向上させるためにラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物や芳香族アミン系化合物を添加しても良い。

【0028】ここで用いられるエポキシ基を有する化合物としては、グリシジルエーテル化合物や脂環式エポキシ化合物が挙げられ、特にエポキシシクロヘキシル基又はエポキシシクロペンチル基を有する化合物が好ましい。また、本発明に用いられるエポキシ化合物は炭素数5~60、好ましくは5~40のものである。その添加量は、本発明に用いられる基油100重量部に対して、

0.05~5.0重量部であり、好ましくは0.05~2.0重量部である。

【0029】本発明に用いられるオルトエステルやアセタールとしては、炭素数3~75のものであり、その添加量は基油100重量部に対して0.01~100重量部である。本発明に用いられる摩耗防止剤としては炭素数3~70のものであり、その添加量は基油100重量部に対して0.1~5.0重量部である。本発明に用いられる隣接位に水酸基を2個持つ化合物としては、炭素数6~75のものであり、その添加量は基油100重量部に対して0.01~100重量部である。また、本発明に用いられるフェノール系化合物や芳香族アミン系化合物としては、ラジカルトラップ能を有するものであり、炭素数が6~100のものである。その添加量は基油100重量部に対して0.05~2.0重量部である。

【0030】本発明の冷凍機作動流体用組成物中の、ハイドロフルオロカーボンと、ケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油あるいはその基油に添加剤を加えた冷凍機油との混合比率は、通常、ハイドロフルオロカーボン/油=5/1~1/10(重量比)、好ましくは2/1~1/5(重量比)である。

【0031】本発明に用いられるハイドロフルオロカーボンとは、ジフルオロメタン(HFC32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC134)、ペンタフルオロエタン(HFC125)等であり、特に1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペンタフルオロエタンが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

【0033】合成例1

1リットル四ツ口フラスコ(攪拌機、温度計、滴下漏斗付)にグリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)

124.2g、水90.2g、酢酸45.1gを入れ、

25℃で3.5時間かけて次亜塩素酸ソーダの水溶液(有効塩素濃度10%)449.2gを滴下した。滴下終了後15時間攪拌し、反応混合物を塩化メチレンで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、続いて水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒をエバポレータで除去することにより本発明品に用いる油1を得た。

【0034】合成例2

グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)124.2gをトリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数5)63.8gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油2を得た。このものの40℃、100℃での粘度は各々28.7cst、4.86cstであった。

【0035】合成例3

グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)124.2gをグリセリンのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数9)90.0gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油3を得た。このものの40℃、100℃での粘度は各々23.6cst、5.04cstであった。

【0036】合成例4

1リットル四ツ口フラスコを2リットル四ツ口フラスコに代え、グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)124.2gをポリオキシプロピレングリコール222.3gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油4を得た。このものの40℃、100℃での粘度は各々39.8cst、8.17cstであった。

【0037】合成例5

1リットル四ツ口フラスコを2リットル四ツ口フラスコに代え、グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)124.2gをt-ブチルフェノールのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数5)198.0gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油5を得た。

【0038】合成例6

1リットル四ツ口フラスコを2リットル四ツ口フラスコに代え、グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)124.2gを1-プロピルアルコールのプロピレンオキシド付加物(総付加モル数6)183.6gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油6を得た。

【0039】合成例7

グリセリン α -2-エチルヘキシル モノエーテルの

プロピレンオキサイド付加物（総付加モル数6）124. 2gをグリセリンのブチレンオキサイド付加物（総付加モル数6）78. 6gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油7を得た。

【0040】合成例8

1リットル四ツロフラスコを2リットル四ツロフラスコに代え、グリセリン α -2-エチルヘキシルモノエテルのプロピレンオキサイド付加物（総付加モル数6）124. 2gをメタノールのプロピレンオキサイド付加物（総付加モル数8）に1, 2-ヘキセンオキサイド（1モル）を付加したもの268. 2gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油8を得た。

【0041】合成例9

1リットル四ツロフラスコを2リットル四ツロフラスコに代え、グリセリン α -2-エチルヘキシルモノエテルのプロピレンオキサイド付加物（総付加モル数6）124. 2gを1-プロピルアルコールのエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド付加物（各付加モル数1及び5）にブチルグリシジルエーテル（1モル）を付加したもの235. 8gに代える以外は合成例1と同様にすることにより本発明に用いる油9を得た。

【0042】実施例1

表1、表2に示す本発明品に用いる油1～9及び比較品に用いる油1、2と、それぞれ1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC134a）との組成物である本発明品1～9及び比較品1、2を調製し、これらについて相溶性を調べた。即ち、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンに対する各油濃度10vol %における低温での二相分離温度を測定した。その結果を表1、表2に示す。表1、表2から明らかなように、本発明品は比較品に比べて相溶性に優れていた。

【0043】実施例2

表1、表2に示す本発明品に用いる油1～9及び比較品に用いる油1、2と、それぞれジフルオロメタン（HFC32）との組成物である本発明品及び比較品を実施例1と同様に調製し、これらについて相溶性を調べた。即ち、ジフルオロメタンに対する各油濃度10vol %における低温での二相分離温度を測定した。その結果を表1、表2に示す。表1、表2から明らかなように、本発明品は比較品に比べて相溶性に優れていた。

【0044】

【表1】

| | | 化 合 物 | 低温分離温度(℃) | |
|---|---|---|-----------|--------|
| | | | HFC134a | HFC 32 |
| 本 発 明 品 に 用 い る 油 | 1 | $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}-\text{O}-(\text{PO})_a-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_b-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $ $a+b=4$ | 0 > | 0 > |
| | 2 | $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_a-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_b-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_c-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $ $a+b+c=2$ | 0 > | 0 > |
| | 3 | $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_a-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}-\text{O}-(\text{PO})_b-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_c-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $ $a+b+c=6$ | 0 > | 0 > |
| | 4 | $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-(\text{PO})_a-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O}-(\text{PO})_b-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $ $a+b=14$ | 0 > | 0 > |
| | 5 | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{PO})_a-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} $ $a=4$ | 0 > | 0 > |

【0045】

【表2】

| | | 化 合 物 | 低温分離温度(°C) | |
|---|---|--|------------|-------|
| | | | HFC134a | HFC32 |
| 本 発 明 品 に 用 い る 油 | 6 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH-O-(PO)}_a\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad a=5$ | 0 > | 0 > |
| | 7 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-(BO)}_a\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-O-(BO)}_b\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-(BO)}_c\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \quad a+b+c=3$ | 0 > | 0 > |
| | 8 | $\text{CH}_3\text{O-(PO)}_a\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad a=8$ | 0 > | 0 > |
| | 9 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH-O-(EO)}_a\text{-(PO)}_b\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad a=1, b=4$ | 0 > | 0 > |
| 比 較 品 に 用 い る 油 | 1 | ナフテン油 | 20 < | 0 < |
| | 2 | トリメチロールプロパン トリカプリレート | 8 | 0 < |

EO: エチレンオキシド
PO: プロピレンオキシド
BO: ブチレンオキシド

【0046】

【発明の効果】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、ケトンエーテル化合物を基油とする冷凍機油と、ハイドロ

フルオロカーボンを含有するため、相溶性、熱安定性に優れ、加水分解性の心配が無く、吸湿性の低いものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C10N 40:30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

ポリル化合物からなる変退色防止剤及び界面活性剤以外の残部のほとんどは、ゼオライト等の金属イオン交換体、炭酸ナトリウムや珪酸ナトリウム等の固形性のアルカリ剤、又は増量剤のうち一種以上から構成されることが好ましい。

【0018】

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、繊維製品の洗濯時の水道水中の塩素による変退色を防止する効果、特に累積洗浄したときの効果に優れる。

【0019】

【実施例】実施例1～6、比較例1～4 有効塩素濃度 0.01重量%、表1に示した化合物を0.02重量%含有する洗浄剤組成物500ml中に試験布を投入し、30分間攪拌した後、試験布を測色した。試験布は、木綿ブロード2023布を染料チバクロンブルー (Cib

acron Blue) F-GFN (チバガイギー社製) 5%水溶液で染色した布を用いた。色差計 (日本電色工業 (株) 製、ND (F)-300A型) を用いて、L値、a値、b値を測色し、次式により ΔE 値を求めた。

【0020】

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$\Delta L = (\text{試験後の布のL値}) - (\text{試験前の布のL値})$$

$$\Delta a = (\text{試験後の布のa値}) - (\text{試験前の布のa値})$$

$$\Delta b = (\text{試験後の布のb値}) - (\text{試験前の布のb値})$$

【0021】結果を表1に示した。本発明の洗浄剤組成物は、優れた変退色防止性を示すことがわかる。

【0022】

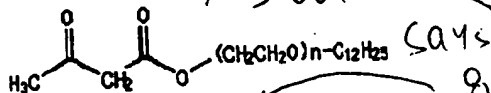
【表1】

| | 使用化合物 | pKa | ΔE 値 |
|------|-----------|---------|--------------|
| 実施例1 | アセチルアセトン | 8.9 b) | 3 |
| 実施例2 | アセト酢酸メチル | 10.7 b) | 1 |
| 実施例3 | アセト酢酸アミド | 12.4 b) | 2 |
| 実施例4 | マロン酸ジメチル | 11.8 b) | 2 |
| 実施例5 | クロロアセトン | 16.5 a) | 2 |
| 実施例6 | 化合物A *1 | 10.4 b) | 8 |
| 比較例1 | 無添加 | | 20 |
| 比較例2 | アセトン | 20.0 | 20 |
| 比較例3 | 酢酸エチル | 24.5 | 20 |
| 比較例4 | 酢酸ジメチルアミド | 24.0 a) | 20 |

pKaは a) pKa BASE (コンブドラッグ社) b) ACD/pKa Predictor & DB (アドバンスト・ケミストリー・ディベロップメント社) に基づく。無印は化学便覧改訂4版基礎編II第340頁 (日本化学会編) 表10.50に

【0023】

【化3】



*1 化合物A 尚、図中nは8である。

【0024】実施例7～12、比較例5～8 二槽式洗濯機 (TOSHIBA 銀河 3.6 VH-360S1) で 20℃水道水を用いて、洗浄10分→脱水30秒→ため置き4分→脱水30秒→ため置き4分→脱水3分を1工程として5回累積洗浄を行った。このとき表2の粉末洗浄剤組成物を用い20g/30Lの割合で投入した。試験布は、実施例1に記載のものをを用いた。そして実施例1と同様に試験布の測色を行い、 ΔE 値を求めた。その結果を、用いた変退色防止剤の種別とともに表3に示した。本発明の洗浄剤組成物は累積洗浄においても優れた変退色防止性を示すことが明らかである。

【0025】

【表2】

| 配合成分 | 配合量 (重量%) |
|--------------|-----------|
| LAS *2 | 30 |
| AS *3 | 10 |
| 牛脂脂肪酸ナトリウム | 5 |
| 非イオン界面活性剤 *4 | 5 |
| ゼオライト (4A型) | 20 |
| 2号ケイ酸ソーダ | 10 |
| ナリシリンゲリウム | 2 |
| ソーダ灰 | 10 |
| 水 | バランス |
| 変退色防止剤 | 8 |

【0026】注) *2 LAS: 直鎖アルキル (炭素数 12～13) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

*3 AS: アルキル (炭素数 14～15) 硫酸ナトリウム

*4 非イオン界面活性剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル (アルキル基の炭素数 12～13、エチレンオキシド平均付加モル数 10)

【0027】

【表3】